

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-173627

(P2000-173627A)

(43) 公開日 平成12年6月23日 (2000. 6. 23)

(51) IntCl ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 M 6/16		H 0 1 M 6/16	A 5 H 0 2 4
10/40		10/40	A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-345095

(22) 出願日 平成10年12月4日 (1998. 12. 4)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 ▲高▼橋 忠義

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 脇 新一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外 2 名)

最終頁に続く

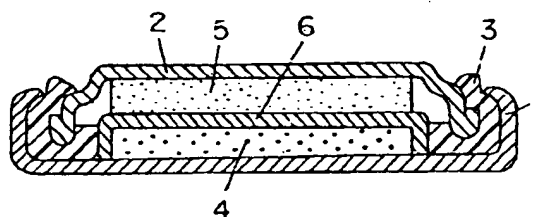
(54) 【発明の名称】 有機電解液電池

(57) 【要約】

【課題】 回路基板への実装時における諸条件を考慮して、発電要素及び電池ハウジングに対して耐高温特性を付与することで、250℃程度の高温に曝された場合でも電池特性の悪化を招くことなく、これによりリフロー法を用いた実装が可能な有機電解液電池を提供する。

【解決手段】 正極、負極、セパレータ及び有機電解液から構成される発電要素を、正極缶、負極缶及びガスケットから構成されるハウジング部材に収納した構成を有し、テトラグライムを含む溶媒と、スルホン基を有するリチウム塩を主体とする溶質からなる有機電解液を構成する。

1...正極缶
2...負極缶
3 ガスケット
4...正極
5...負極
6...セパレータ



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、負極、セパレータ及び有機電解液から構成される発電要素を、正極缶、負極缶及びガasketを備えたハウジング部材に収納した有機電解液電池であって、前記有機電解液が、テトラグライムを主成分とする有機溶媒と、スルホン基を有するリチウム塩を主体とする溶質からなることを特徴とする有機電解液電池。

【請求項2】 スルホン基を有するリチウム塩が、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムである請求項1記載の有機電解液電池。

【請求項3】 スルホン基を有するリチウム塩が、その分子構造中にイミド結合を有する請求項1記載の有機電解液電池。

【請求項4】 スルホン基及びイミド結合を有するリチウム塩が、リチウムビスパーフルオロメチルスルホニルイミドである請求項3記載の有機電解液電池。

【請求項5】 スルホン基及びイミド結合を有するリチウム塩が、リチウムビスパーフルオロエチルスルホニルイミドである請求項3記載の有機電解液電池。

【請求項6】 正極、負極、セパレータ及び有機電解液から構成される発電要素を、正極缶、負極缶及びガasketを備えたハウジング部材に収納した有機電解液電池であって、前記有機電解液が、テトラグライムと、3-メチルスルホラン及び／もしくはスルホランとの混合溶媒からなる有機溶媒と、スルホン基を有するリチウム塩を主体とする溶質からなることを特徴とする有機電解液電池。

【請求項7】 有機溶媒が、テトラグライムを1～90%の体積分率で含む請求項6記載の有機電解液電池。

【請求項8】 スルホン基を有するリチウム塩が、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムである請求項6記載の有機電解液電池。

【請求項9】 スルホン基を有するリチウム塩が、その分子構造中にイミド結合を有する請求項6記載の有機電解液電池。

【請求項10】 スルホン基及びイミド結合を有するリチウム塩が、リチウムビスパーフルオロメチルスルホニルイミドである請求項6記載の有機電解液電池。

【請求項11】 スルホン基及びイミド結合を有するリチウム塩が、リチウムビスパーフルオロエチルスルホニルイミドである請求項6記載の有機電解液電池。

【請求項12】 正極、負極、セパレータ及び有機電解液から構成される発電要素を、正極缶、負極缶及びガasketを備えたハウジング部材に収納した有機電解液電池であって、前記有機電解液が、テトラグライムを含む有機溶媒と、スルホン基を有するリチウム塩を主体とする溶質からなり、且つ前記ガasketがポリフェニレンスルフィドから構成したことを特徴とする有機電解液電池。

【請求項13】 正極、負極、セパレータ及び有機電解液から構成される発電要素を、正極缶、負極缶及びガasketを備えたハウジング部材に収納した有機電解液電池であって、前記有機電解液が、テトラグライムを含む有機溶媒と、スルホン基を有するリチウム塩を主体とする溶質からなり、且つ前記セパレータがポリフェニレンスルフィド、あるいはセルロースから構成したことを特徴とする有機電解液電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子機器の主電源やメモリバックアップ用電源に使用する有機電解液電池に関し、発電要素及びハウジング部材に高温耐熱性を付与することで高温保存時の信頼性を高めると共に、リフロー法を用いた自動ソルダリングによる基板実装を可能とした有機電解液電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に負極にリチウムもしくはその合金を用いた有機電解液電池は、エネルギー密度が高く、機器の小型化及び軽量化が可能であることに加え、保存特性、耐漏液性等の信頼性に優れていることから、各種電子機器の主電源やメモリバックアップ用電源として需要は年々増加している。この種の電池は、充電ができない一次電池が主流であるが、充電可能な二次電池としては、負極にリチウムアルミニウム合金等を、正極に、五酸化バナジウム、マンガン酸リチウム等をそれぞれ組み合わせた電池が知られており、これらの発電要素を扁平形の電池容器に収納したコイン型の有機電解液電池が広く実用化されている。

【0003】近年、小型ポータブル機器のメモリーバックアップ用の電源として、コイン型の有機電解液電池が好適に用いられており、特に最近では、電池径を6mm以下とした電池の開発が盛んに行われている。このような電池の回路基板への実装は、電池及び回路基板が小型化されているために、手作業による実装方法を採用した場合には、工数の大幅な増加を招いてしまう。そこで、効率的な実装方法として、電池のリード端子をリフロー法による自動ソルダリングにより実装する試みがなされている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】リフロー法による回路基板への実装は、リフロー炉内部に電池を通過させることによって行われる。リフロー炉の内部は短時間ではあるが、高温状態となり、特にピーク時においては数十秒間程度は250℃もの超高温状態となる。このため、少なくとも電解液の溶媒の沸点は250℃以上であることが望ましい。

【0005】しかし、有機電解液電池に主として用いられる有機溶媒であるプロピレンカーボネイト及びエチレンカーボネイトの沸点は、いずれも250℃以下であ

る。このような有機電解液電池をリフロー炉の中を通過させた場合には、電池容器内部の電解液は瞬間的に気化してしまう。この時、電池内部の圧力が急激に上昇し、電池容器の嵌合部分に緩みが生じ、電解液の漏出等の不具合が発生することがある。

【0006】また、溶媒はその粘度を低下させることで、リチウムイオンの移動度を高め、電池の放電反応をスムーズに進行させる為に、ジエチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン等の低粘度溶媒を配合するのが一般的である。しかし、これらの溶媒は沸点が100℃前後と低いために、リフロー炉内部において、電解液の沸点を降下させ、急激な温度上昇に伴う圧力の上昇を助長することになる。

【0007】一方、有機電解液の溶質とされるリチウム塩には、過塩素酸リチウム、リチウム6フッ化リン等が用いられており、これらの熱分解温度はいずれも100℃前後である。リフロー炉の内部にて250℃の高温下に瞬時でも曝されてしまうと、リチウム塩は熱分解し、その機能が失われ、正常な電池反応が行われなくなってしまう。

【0008】さらに、有機電解液電池を構成する各部品に対する耐熱性も重要である。一般に、正極缶、負極缶を絶縁するガスケット、及び正極、負極を絶縁するセパレータには、共にポリプロピレンが用いられている。ポリプロピレンの熱軟化温度は100℃から120℃であり、ガスケット及びセパレータは、リフロー炉を通過する際に熱軟化温度よりも大幅に高い温度に曝され、熱による損傷を受けてしまう。

【0009】高温環境下で発生する電池の不具合に対して、電池の構成要素に対して耐熱性を付与した有機電解液電池が知られている（特開平8-321287号公報に記載）。この有機電解液電池は、沸点が少なくとも170℃である有機溶媒に、溶質としてリチウム塩を溶解した有機電解液、沸点が170℃以上である多孔性の合成樹脂シートからなるセパレータ、連続使用温度が少なくとも150℃である熱可塑性合成樹脂をそれぞれ用いるものであり、その具体例として、アープチロラクトンを主体とする溶媒に、ホウフッ化リチウムを溶質とした有機電解液を使用し、セパレータ及びガスケットにポリフェニレンスルフィド等の樹脂を使用することが前記公報に開示されている。

【0010】しかしながら、この有機電解液電池は、150℃を越える高温環境下での長期間の使用及び/または貯蔵を可能とする有機電解液電池を提供することを目的としており、さらに高温となる250℃程度の環境下における耐熱性を有しておらず、有機溶媒の急激な気化、溶質の分解、ガスケット及びセパレータの損傷という従来例と同様の不具合が生じてしまう。

【0011】このように有機電解液電池は、250℃に達するリフロー炉内における耐高温特性を備えておら

ず、自動ソルダリングに対応し、リフロー法を用いて回路基板に実装可能な有機電解液電池は、未だ実用には至っていない。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、以上の回路基板への実装時における諸条件を考慮して、発電要素及び電池ハウジングに対して耐高温特性を付与することで、250℃程度の高温に曝された場合でも電池特性の悪化を招くことなく、これによりリフロー法を用いた実装が可能となる有機電解液電池を提供することを目的とする。

【0013】上記目的を達成するために本発明の有機電解液電池は、正極、負極、セパレータ及び有機電解液から構成される発電要素を、正極缶、負極缶及びガスケットから構成されるハウジング部材に収納した構成を有し、有機電解液が、テトラグライムを含む溶媒と、スルホン基を有するリチウム塩を主体とする溶質からなることを特徴とする。

【0014】ここにおいて、有機電解液に用いられる溶媒としては、テトラグライムを主体とする溶媒を、あるいはテトラグライムと、スルホン及び/もしくは3-メチルスルホンとを混合した混合溶媒が好ましい。

【0015】また、溶質に用いられるスルホン基を有するリチウム塩としては、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3) が好ましい。更に、構造中にイミド結合を有するリチウム塩を用いても良く、具体例としてリチウムビスパーフルオロメチルスルホニルイミド ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、もしくはリチウムビスパーフルオロエチルスルホニルイミド ($\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$) が挙げられる。

【0016】更に、正極と負極に介在するセパレータには、ポリフェニレンスルフィドからなる不織布あるいはセルロース製の紙を、同様に正極缶と負極缶とを絶縁するガスケットにもポリフェニレンスルフィドを用いるものである。

【0017】この構成によれば、有機電解液電池に耐熱性を付与することが可能となり、250℃程度の高温環境下に曝されても、電池特性に悪影響を与えることはない。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施形態について説明する。

【0019】請求項1から5に記載の発明は、正極、負極、セパレータ及び有機電解液から構成される発電要素を正極缶、負極缶及びガスケットを備えたハウジング部材に収納した有機電解液電池であって、テトラグライムを主成分とする有機溶媒と、スルホン基を有するリチウム塩を主体とする溶質からなる有機電解液を用いることを特徴とする。

【0020】テトラグライムの沸点は、275℃であり、リフロー炉内部の温度よりも高い。従って、250

℃近傍の温度領域において、テトラグライムは比較的高い蒸気圧を有するが、安定な状態である。更に、溶質としてリチウム塩が溶解されているために、テトラグライムを主体とする本発明に係る有機電解液では、その沸点がモル沸点上昇によってテトラグライム単体での沸点に比べて更に高くなり、高温環境下における特性で有効に作用するものである。

【0021】高温域における良好な特性に対して、テトラグライムを主成分とする溶媒を用いた有機電解液は、低温域においても良好な特性を有する。有機電解液電池に対する要求として、低温の環境下における放電特性の確保があげられる。一般に沸点の高い溶媒は融点が高く、且つ粘度も大きい傾向がある。このため、低温領域における電解液の導電率が低く、例えば-20℃にまで温度が低下すると、有機電解液中のリチウムイオンが有効に移動できなくなり、放電容量が殆ど得られない。これに対して、テトラグライムは、275℃という高い沸点を示すにもかかわらず、-30℃と低い融点を示し、テトラグライムが溶液として存在する温度範囲は、約300℃と広いのが特徴である。このテトラグライムを溶媒に用いることにより、有機電解液は-20℃の環境下におかれても導電率を維持することができる。さらに、放電反応時におけるリチウム塩の移動がスムーズになり、幅広い温度範囲にて放電容量の維持が可能となる。

【0022】一方、本発明に係る上記テトラグライムを含む有機溶媒に溶解される溶質には、スルホン基を構造中に備えたリチウム塩を用いた。耐高温特性の付与を目的とした有機電解液に適用されるリチウム塩の特性としては、リチウム塩の熱分解温度と、電解液の導電率とを考慮する必要がある。

【0023】スルホン基を有するリチウム塩は、熱分解温度が高く、特に、リチウムビスパーフルオロメチルスルホニルイミド、あるいはリチウムビスパーフルオロエチルスルホニルイミドの熱分解温度は200℃を大きく上回るために、250℃の温度下に放置されても安定している。これに対して、従来の有機電解液に用いられた過塩素酸リチウム、及びリチウム6フッ化リン等は、熱分解温度が低く、リチウム塩としての機能を失ってしまう。このように、スルホン基を有するリチウム塩を溶質として用いた有機電解液は、高温環境下でも円滑な電池反応の進行を可能にするものである。

【0024】また、スルホン基を有するリチウム塩は、電解液の導電率に対しても影響を与える。電解液の導電率は、高い方が望ましく、電池が大電流の放電を可能にする重要な要因の一つである。従来、有機電解液の溶媒は、粘度を低下させてリチウムイオンの移動度を高め、電池の放電反応をスムーズに進行させる為に、ジエチレンカーボネート、1,2-ジエトキシエタン等の低粘度溶媒を添加するのが一般的である。しかしながら、これらの溶媒は沸点が100℃前後と低いために、電解液の

沸点が低下させてしまい、耐高温特性の付与を目的とした電池には不適当である。これに対して、スルホン基を有するリチウム塩は、溶解時に高い導電率を示す。このため、低粘度溶媒の配合がなくても、比較的高い導電率を得ることができる。特にイミド結合を分子構造中に有するリチウムビスパーフルオロメチルスルホニルイミド、あるいはリチウムビスパーフルオロエチルスルホニルイミドは、解離塩の移動度が高く、スムーズな放電反応を可能にするものである。

【0025】さらに、このイミド結合を分子構造中に有するリチウム塩を溶解した有機電解液を、リチウムアルミニウム合金を用い、リチウムが電気化学的に吸蔵される負極を備えた有機電解液電池に適用した場合、有機電解液の導電率が高い特性に起因して、リチウム電析時のアルミニウム合金表面におけるリチウム拡散がスムーズになり、充放電サイクル特性が飛躍的に向上する。

【0026】尚、本実施の形態では、溶媒としてテトラグライムを主成分としており、他の溶媒が混入される構成としても良いが、テトラグライムのみからなる単独溶媒を用いる構成が好ましい。このテトラグライム単独の溶媒からなる有機電解液を用いた電池は、放電特性に最も優れる。

【0027】このように、テトラグライムを主体とする有機溶媒と、スルホン基を有し、好ましくは分子構造中にイミド結合を備えたリチウム塩を溶質とする有機溶媒を用いることにより、耐高温特性が飛躍的に向上する有機電解液電池を得ることが可能である。

【0028】請求項6から11に記載の発明は、正極、負極、セパレータ及び有機電解液から構成される発電要素を正極缶、負極缶及びガスケットを備えたハウジング部材に収納した有機電解液電池であって、テトラグライムと、3-メチルスルホラン及び/もしくはスルホランとの混合溶媒からなる有機溶媒と、スルホン基を有するリチウム塩を主体とする溶質からなる有機電解液を用いることを特徴とする。

【0029】スルホラン、3-メチルスルホランを用いた有機電解液は、テトラグライムのみを用いた有機電解液に比べて、正極、負極に対する反応性が低く、電解液の分解によるガス発生反応が生じにくい点、自己放電率が小さい点に特徴を有しており、長期保存特性の面で優れている。

【0030】本発明者らは、耐高温特性の付与を目的として、3-メチルスルホラン、およびスルホランからなる混合有機溶媒と、スルホン基を有するリチウム塩を主体とする溶質から構成される有機電解液を用いた電池を提案した(特願平10-217266号)。この提案からも明らかなように、スルホランの沸点は約287℃、3-メチルスルホランの沸点は約275℃であるから、リフロー炉内部の温度より高く、リフロー炉通過時の高温雰囲気に対しても安定な特性を有している。従って、

これらの溶媒とテトラグライムとの混合溶媒を用いた電解液は、高温環境下においても分解が生じない。

【0031】一方、スルホラン、3-メチルスルホランの凝固点は、それぞれ28℃、6℃である。これらの溶媒を有機電解液としてこれらの溶媒を使用する際には、溶質とするリチウム塩によって凝固点降下が生じせしめ、凝固温度を低温側に移動させることは可能であるが、-20℃以下の温度には対応することができない。さらに、低温温度域での導電率が低いために、これらの溶媒のみを使用した有機電解液電池は、大幅な放電性能の悪化を生じてしまう。しかしながら、この混合溶媒にテトラグライムを添加することによって、電解液の粘度低下、これに起因する正極での吸液性の向上により、低温特性の改善が認められる。特にテトラグライムを5%の比率にて添加した有機電解液を用いた電池では、-20℃の環境下であっても、25℃における放電容量に対して30%以上の放電容量を維持することができ、低温温度域での放電特性の改善が可能となる。

【0032】ここにおいて、スルホラン、3-メチルスルホランが添加された有機溶媒に占めるテトラグライムの体積分率は、5~90%の範囲が好ましく、特にテトラグライムの体積分率を5~60%の範囲に設定した有機溶媒は、長期信頼性と低温の放電特性が共に優れた有機電解液電池が得られる。しかし、テトラグライムの体積分率が90%を超えると自己放電率が増加し、スルホラン、3-メチルスルホランの添加によって得られる効果、すなわち長期信頼性に影響を与えてしまう。尚、耐高温特性については、テトラグライムのみからなる有機溶媒と、またはテトラグライムに、スルホラン及び/もしくは3-メチルスルホランを混合した混合溶媒との間に差は見られない。

【0033】更に、請求項12及び13に記載の発明は、正極、負極、セパレータ及び有機電解液から構成される発電要素を、正極缶、負極缶及びガasketを備えたハウジング部材に収納し、テトラグライムを含む有機溶媒と、スルホン基を有するリチウム塩を主体とする溶質からなる有機電解液を用いた電池であって、ガasket及び/もしくはセパレータを構成する材料として、ポリフェニレンスルフィドを用いることを特徴とするものである。

【0034】ガasketは、正極缶と負極缶とを絶縁する絶縁パッキングとしての機能を併せ持っており、正極缶の内周面に沿う形状に射出成型によって作製される。また、セパレータは、ポリフェニレンスルフィドからなる不織布によって形成されており、これに替えて、セルロースからなる紙セパレータを用いてもよい。

【0035】本発明のセパレータ及びガasketに用いるポリフェニレンスルフィドは、耐熱性に加え、電解液に対する安定性から見いだされたものである。ポリフェニレンスルフィドは、200℃以上の熱軟化温度を有し

ており、ガラス繊維等のフィラーを添加すれば250℃程度の高温下においても熱変形することがない。このため、リフロー炉内部の高温環境下においてもガasket及びセパレータとしてのそれぞれの機能を維持し続ける事が可能である。これは、セルロースについても同様のことが言える。

【0036】また、ポリフェニレンスルフィドは、本発明に係る有機電解液に用いられるテトラグライム、スルホラン、3-メチルスルホランの各溶媒に対して、溶解することがなく、且つ化学的に安定である特性を有する。この特性により長期信頼性を得ることが可能となる。

【0037】

【実施例】以下、本発明をその実施例により詳細に説明する。

【0038】(実施例1) 図1は、本実施例における有機電解液電池の断面図であり、電池寸法は径6.8mm、厚み2.1mmとした。図1において、正極端子を兼ねる正極缶1は、耐食性の優れたステンレス鋼からなり、負極端子を兼ねる負極缶2も正極缶1と同じ材質のステンレス鋼からなる。正極缶1と負極缶2を絶縁するポリフェニレンスルフィドのガasket3には、正極缶及び負極缶と接する面にピッチ塗布がされている。正極4は、活物質であるマンガン酸リチウムに導電剤としてカーボンブラック及び結着剤としてフッ素樹脂粉末を混合し、直径4mm、厚さ1.2mmのペレット状に成型した後、250℃中で12時間乾燥したものである。負極5は、マンガンを含むアルミニウム-マンガン合金を直径4mm、厚さ0.3mmの円板状に打ち抜き、負極缶2の内側に圧接させており、さらにこのアルミニウム-マンガン合金上にリチウム箔を配し、電気化学的に合金化させることで負極5を形成した。合金化は、電池組み立て時にアルミニウム合金の表面に圧着されたリチウム箔を、電解液の存在下でアルミニウム合金中にリチウムを吸蔵させ、電気化学的にリチウム-アルミニウム合金を形成した。ポリフェニレンスルフィドの不織布からなるセパレータ6を正極4と負極5との間に配した。

【0039】有機電解液には、溶媒としてテトラグライムを用い、これを溶質のリチウム塩としてリチウムビスパーフルオロメチルスルホニイミドを1mol/lの比率にて溶解したものを使用した。これを正極缶1、負極缶2及びガasket3からなる電池容器へ15μlが充填されている。作成された電池を電池Aとする。

【0040】電池Aにおける有機電解液に替えて、溶質のリチウム塩にトリフルオロメタンスルホン酸リチウムを用い、これを溶媒であるテトラグライムに1mol/lの比率で溶解した有機電解液を使用し、他の構成は電池Aと同じとした電池Bを作成した。

【0041】また、電池Aにおける有機電解液に替え

て、溶媒にテトラグライムとスルホランをそれぞれ体積分率が60%、40%となるように混合した混合溶媒を用い、リチウムビスパーフルオロメチルスルホニルイミドを1mol/lの比率にて溶解した有機電解液を使用し、他の構成は電池Aと同じとした電池Cを作成した。

【0042】同様に電池Aにおける有機電解液に替えて、溶媒にテトラグライム、3-メチルスルホラン、スルホランをそれぞれを体積分率が60%、20%、20%となるよう混合した混合溶媒を使用し、リチウムビスパーフルオロメチルスルホニルイミドを1mol/lの比率で溶解した有機電解液を使用し、他の構成は電池Aと同じとした電池Dを作成した。

【0043】次に、電池Aにおけるポリフェニレンスルフィドの不織布からなるセパレータに替えて、セルローズからなる紙製のセパレータを使用し、他の構成は電池Aと同じとした電池Fを作成した。

【0044】一方、比較例として電池Aにおける有機電解液に替えて、プロピレンカーボネートからなる溶媒

に、リチウムビスパーフルオロメチルスルホニルイミドからなる溶質を1mol/lの比率にて溶解し、他の構成は電池Aと同等とした比較品Fとする。

【0045】さらに電池Aにおける有機電解液に替えて、溶媒としてテトラグライムを使用し、これにリチウム塩となるリチウム6フッ化リンを1mol/lとなるように溶解したものであり、その他の構成は電池Aと同じである比較品Gとする。

【0046】電池Aにおけるセパレータに替えて、ポリプロピレン製のセパレータを使用し、他の構成は電池Aと同じとした比較品Hとする。

【0047】電池Aにおけるガスケットに替えて、ポリプロピレン製のガスケットを使用し他の構成は電池Aと同じとした比較品Iとする。

【0048】得られた電池A～E及び比較品F～Iの構成を、(表1)に示す。

【0049】

【表1】

	有機電解液		ガスケット	セパレータ
	溶媒	溶質		
電池A	テトラグライム	リチウムビスパーフルオロメチルスルホニルイミド	ポリフェニレンスルフィド	ポリフェニレンスルフィド
電池B	同上	トリフルオロメタン酸リチウム	同上	同上
電池C	テトラグライム スルホラン	リチウムビスパーフルオロメチルスルホニルイミド	同上	同上
電池D	テトラグライム スルホラン 3メチルスルホラン	同上	同上	同上
電池E	テトラグライム	同上	同上	セルローズ
比較品F	プロピレンカーボネイト	同上	同上	ポリフェニレンスルフィド
比較品G	テトラグライム	リチウム6フッ化リン	同上	同上
比較品H	同上	リチウムビスパーフルオロメチルスルホニルイミド	同上	ポリプロピレン
比較品I	同上	同上	ポリプロピレン	ポリフェニレンスルフィド

【0050】表1に示す電池のそれぞれについて、初期の内部抵抗(交流法1kHz)を確認した後、100kΩの負荷を接続し放電容量の測定を行った。放電容量は本実施例における有機電解液電池の理論容量を100とし、それに対する比率により求めた。

【0051】また、得られた電池A～E及び比較品F～Iのそれぞれについて、充放電サイクル試験も行った。試験条件は、0.1mAの定電流により、3.25Vと2.0Vとの間にて充放電を繰り返す、充放電可能な回数を求めた。

【0052】併せて、高周波加熱式を採用したリフロー

炉の内部を通過させるリフロー炉通過試験を実施し、電池A～E及び比較品F～Iに対する耐高温特性を検討した。リフロー炉内部の温度プロファイルは、余熱工程として180℃を2分間保持し、加熱工程として180℃、245℃、180℃の温度にてそれぞれ30秒間保持し、その後、室温に至るまで自然冷却した。電池が十分に冷却された後、外観による目視検査、電池の電圧検査を行い、問題の生じなかった電池については、内部抵抗を再度測定した後、上記と同様の温度プロファイルにてリフロー炉を通過させ、検査、測定を行った。これを3回繰り返した後、初期の状態と比較して劣化の程度

を確認した。(表2)に結果を示す。

【0053】

【表2】

	初期の内 部抵抗 (Ω)	放電容 量 (%)	充放電 サイク ル(回)	リフロー炉通過試験			リフロー炉通 過後の内部抵 抗 (Ω)
				1回通過後	2回通過後	3回通過後	
電池A	180	93	88	異常なし	異常なし	異常なし	175
電池B	205	85	75	異常なし	異常なし	異常なし	185
電池C	223	92	90	異常なし	異常なし	異常なし	220
電池D	247	94	93	異常なし	異常なし	異常なし	243
電池E	214	93	86	異常なし	異常なし	異常なし	217
比較品F	100	100	100	電池破裂	-	-	-
比較品G	145	92	64	異常なし	異常なし	異常なし	1450
比較品H	198	93	48	ショート	-	-	-
比較品I	175	93	88	液漏れ	-	-	-

【0054】(表2)より、電池Aの放電容量は理論値の93%であり、リフロー炉通過試験も3回まで異常はみられず、また、通過後の内部抵抗値も初期状態とほとんど変化は見られないことから、リフロー炉通過時の熱によるダメージは認められず、良好な結果が得られた。次に、リチウム塩としてトリフルオロメタンスルホン酸リチウムを用いた同じく電池Dは、初期の内部抵抗の値が電池Aに比べて高い。しかし、電池Aと同様に、リフロー炉通過試験3回まで異常はみられず、電気特性的にも良好な結果が得られた。

【0055】また、電池Cは、スルホランが40%の比率で混合された混合溶媒を用いたために、電解液粘度の上昇を招き、初期の内部抵抗は高い。しかし、放電容量及び充放電サイクルの面では、電池Aに比べて良好な結果が得られ、リフロー炉通過試験でも異常はみられなかった。また、スルホラン及び3-メチルスルホランを加えた電池Dは、電解液に占めるテトラグライムの量が減少したために、電気特性は電池Cに比較して、更に向上した。

【0056】一方、電池Eは、セルロースからなるセバレータを用いたために、初期の内部抵抗値において電池Aに比べて高い値となったが、他の試験項目については良好な結果が得られた。

【0057】これらの結果に対して、比較品Fでは、リフロー炉の通過中に溶媒として使用したプロピレンカーボネイトが沸騰し、これに起因する内圧上昇に伴う破裂が発生した。また、比較品Gでは、リチウム塩としてリチウム6フッ化リンが、リフロー炉の通過にともなってリチウム塩が熱分解され、電解液の抵抗が上昇した。これは、内部抵抗の増大として確認され、電池としての電気特性が破壊されたことを示している。

【0058】また、比較品Hは、セバレータの収縮が認められ、内部ショートが発生した。これは、セバレータとして用いたポリプロピレンが、リフロー炉を通過する

際に溶融温度を越える温度に曝されたために、セバレータの溶融、収縮が発生し、正極と負極が接触したためである。また、比較品Iでは、ポリプロピレンを用いたガスケットから液漏れが認められた。これは、比較品Hと同様の現象により、ガスケットが溶融、収縮し、この部位より液漏れが生じたものである。

【0059】充放電サイクル数については、溶媒の種類に関係無く、リチウムビスパーフルオロメチルスルホニルイミドを溶質とした電池では、いずれも約80回以上の充放電が可能であり、その他のリチウム塩に比べて良好な結果が確認され、これは負極のリチウムアルミニウム合金の表面におけるリチウムの析出形態に良い効果を生み出したためと考えられる。

【0060】以上より、本実施例における電池A乃至Eは、放電性能、充放電サイクル性能、リフロー炉通過時における耐高温性能のいずれにおいても優れた結果を見出すことができた。これは、有機電解液の溶媒主成分であるテトラグライムの耐熱性と、溶質であるリチウムビスパーフルオロメチルスルホニルイミドの耐熱性、導電性及びリチウムアルミニウム合金負極に対する安定性によるものである。また、溶質にリチウムビスパーフルオロエチルスルホニルイミドを用いた場合においても上記と全く同様の結果を得ることができた。

【0061】更に、セバレータ及びガスケットとして、ポリフェニレンスルフィドを用いることで、リフロー炉通過時の耐熱性に加え、上記の有機電解液に対する安定性を得ることができる。

【0062】(実施例2) 実施例2として、テトラグライム及びスルホランの混合割合を種々変化させた溶媒を使用し、これらの溶媒に溶質としてリチウムビスパーフルオロメチルスルホニルイミドスルホランを1mol/lの比率にて溶解した有機電解液を作製し、これらの有機電解液を用いて実施例1と同様に図1に示す構成を有する電池J～Qを作製した。なお、正極はマンガン酸リ

チウム、負極はリチウム-アルミニウム合金とし、ガスケット及びセパレータにはポリフェニレンスルフィドを使用した。これら電池の有機電解液におけるテトラグライムとスルホランとの混合比率を(表3)に示す。

【0063】

【表3】

	溶媒に占める比率 (%)	
	テトラグライム	スルホラン
電池J	—	100
電池K	1	99
電池L	5	95
電池M	80	40
電池N	90	10
電池P	92	8
電池Q	100	—

【0064】高周波加熱式を採用したリフロー炉の内部を通過させるリフロー炉通過試験を実施し、電池J～Qに対する耐高温特性を検討した。試験方法は、実施例1と同様の温度プロファイルにて、リフロー炉を2回通過させて実施した。試験後、目視により、破裂、漏液の発生を確認したが、電池J～Qのいずれの電池についても漏液、破裂等は認められなかった。

【0065】さらに、リフロー炉通過試験を実施後の電池を用いて、 -20°C の環境下において $300\text{ k}\Omega$ の抵抗に接続し、放電試験を実施した。また、同様にリフロー炉通過試験で使用した電池を用いて、 60°C の恒温槽中に100日間放置した後、常温で $51\text{ k}\Omega$ の抵抗に接続し、放電試験を実施した。これら放電試験によって得られた放電容量の測定をもとにして、実施例1と同様に理論容量に対する比率を求め、これを(表4)に示す。さらにまた、リフロー炉通過試験後の保存初期時における放電容量と、保存後の放電容量から自己放電率を求め、(表4)に加えて示す。

【0066】

【表4】

	放電容量 (%)	残存容量 (%)	自己放電率 (%)
電池J	0.1	95	5
電池K	10	92	8
電池L	31	90	10
電池M	55	88	12
電池N	60	83	17
電池P	62	70	30
電池Q	70	59	41

【0067】(表4)より、電池Jは、溶媒としてスル

ホランのみを用いており、 -20°C の環境下では、ほとんど放電しない。これは、電解液自体が凝固したことによるものと考えられる。一方、テトラグライムを含有する電池K～Qについては、溶媒に占めるテトラグライムの比率の増加に伴い、低温環境下における放電容量は増加していた。特に、テトラグライム単体を溶媒に用いた電池Qが、この環境下における放電容量の面で最も良好な結果を得ることができる。これらのことから、スルホランのみからなる溶媒を用いた場合には、 -20°C で電解液が凝固してしまうが、溶媒にテトラグライムを含有させることにより、電解液が凝固せず、低温環境下での放電することを可能にする。この時、電解液自体の導電性を向上させる効果も考えられる。

【0068】一方、長期保存信頼性の面から判断すれば、スルホランのみを用いた電池Jが好ましい。テトラグライムのみからなる溶媒を用いた電池Qでは、自己放電率が40%以上という高い値を示した。この自己放電率の増加は、溶媒に占めるテトラグライムの体積分率が90%を境に差が見られ、テトラグライムの割合が高い電池PおよびQでは、自己放電率が急激に悪化している。一方、テトラグライムの体積分率が90%以下の電池J～Nでは、スルホランの占める割合が高いほど自己放電率が減少している。特に、スルホラン単体を溶媒として用いた電池Jについては、自己放電率が5%という低い値を示し、長期保存信頼性に優れている。したがって、溶媒としてスルホランを主体とする溶媒を用いた電池は、テトラグライムを主体とする電池に比較して、自己放電率が小さいといえる。

【0069】有機電解液電池に求められる電池性能として、低温環境下における放電特性と長期信頼性の点から判断すると、テトラグライムを単体として用いた溶媒に比べて、スルホラン、3-メチルスルホランと混合することが好ましい。特にスルホラン及び3-メチルスルホランを含有し、溶媒に占めるテトラグライムの比率が90%以下に設定された溶媒は、電池性能の面から好ましい。

【0070】また、低温環境下での放電特性に比べて、長期信頼性に重点が置かれる電池、例えば常温環境下での使用が前提された各種機器のメモリバックアップを主たる用途とする電池では、溶媒に占めるテトラグライムの比率が5～60%の範囲とするのが好ましい。尚、本実施例ではスルホランをテトラグライムに添加した溶媒について説明したが、テトラグライムに3-メチルスルホランを添加することによっても、低温環境下での放電特性と長期保存時信頼性を両立した電池が得られた。

【0071】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、有機電解液にテトラグライムを主体とした溶媒、もしくはテトラグライムと、スルホラン及び/もしくは3-メチルスルホランからなる溶媒を用いることにより、リフロー法

を用いた基板実装に耐える耐高温特性を備えると共に、低温環境下での放電特性、長期保存時の信頼性に優れた有機電解電池を提供することができ、その工業的価値は大なるものである。

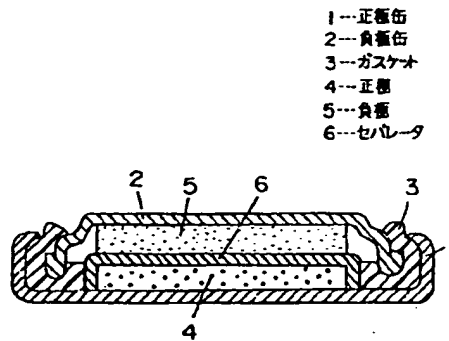
【図面の簡単な説明】

【図1】本実施例における有機電解液電池の構成を示す断面図

【符号の説明】

- 1 正極缶
- 2 負極缶
- 3 ガasket
- 4 正極
- 5 負極
- 6 セパレータ

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 森 辰男

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 小柴 信晴

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

Fターム(参考) 5H024 AA03 AA12 CC03 FF14 FF19

FF32 HH01

5H029 AJ12 AJ14 AK03 AL12 AN02

AM07 BJ03 DJ09 EJ11 HJ02

THIS PAGE BLANK (USPTO)